

Dendritic macromolecule for electronics etc

Patent number: NL9200043
Publication date: 1993-08-02
Inventor:
Applicant: DSM NV
Classification:
- international: C07C211/14; C07C215/14; C07C229/16; C07C255/24;
C08G85/00
- european: C08G73/02A; C08G73/02A9; C08G83/00D;
C08L101/00B; C09D201/00B
Application number: NL19920000043 19920113
Priority number(s): NL19920000043 19920113

Abstract of **NL9200043**

A dendritic macromolecule contains a core and with branches emanating from it. The branches are prep'd. from vinylcyanide units of formula $R'-(CH_2-CH(R'')-R''')$ (I) where R' = the core, or unit of the previous generation; $R'' = H$ or CH_3 ; $R''' =$ formula $-CH_2-NR_5R_6$ (II) where R_5 and $R_6 =$ each, a H or unit of the next generation. The number of branches on the Nth generation is larger than or equal to the number of reactive sites of the core and is smaller than or equal to the number of reactive sites of the core multiplied by the 2^{N-1} and has a mol.wt. of 100-1,000,000. Also claimed is the prep'n. of the macromol.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

BEST AVAILABLE COPY

THIS PAGE BLANK (USPTO)

19



Octrooiraad
Nederland

11 Publikationsnummer: 9200043

12 A TERINZAGELEGGING

21 Aanvraagnummer: 9200043

22 Indieningsdatum: 13.01.92

51 Int.Cl.⁵:
C08G 85/00, C07C 211/14,
C07C 215/14, C07C 229/16,
C07C 255/24, C07D 251/70,
C08G 65/32, C08G 73/02

43 Ter inzage gelegd:
02.08.93 I.E. 93/15

71 Aanvrager(s):
DSM N.V. te Heerlen

72 Uitvinder(s):
Ellen Marleen Monique de Brabander te Geleen.
Egbert Willem Meijer te Waalre.
Fransiscus Henricus Antonius Maria Joseph
Vandenbooren te Maastricht.
Hubertus Johannes Mechtilda Bosman te Sittard

74 Gemachtigde:
Dra. W.C.R. Hoogstraten c.s.
Octrooibureau DSM
Postbus 9
6160 MA Geleen

54 Dendritisch macromolecule en de bereiding daarvan

57 De uitvinding heeft betrekking op een dendritisch macromolecule, bevattende een kern en uit de kern spruitende vertakkingen, met het kenmerk, dat de vertakkingen zijn bereid uit vinylcyanide eenheden. De uitvinding heeft tevens betrekking op een werkwijze, waarmee het dendritisch macromolecule volgens de uitvinding kan worden bereid. De dendritische macromoleculen volgens de uitvinding zijn niet gevoelig voor degradatie door hydrolyse-acties en tevens zeer stabiel bij hoge temperatuur. De werkwijze kan zeer goed op grote schaal worden toegepast, terwijl de gesynthetiseerde tussenprodukten niet behoeven te worden geïsoleerd.

NL A 9200043

De aan dit blad gehechte stukken zijn een afdruk van de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en).

DENDRITISCH MACROMOLEKUUL EN DE BEREIDING DAARVAN

De uitvinding heeft betrekking op een dendritisch macromolekuul, bevattende een kern en uit de kern spruitende
5 vertakkingen.

Dendritische macromolekulen zijn drie-dimensionale, zeer geordende oligomere en polymere molekulen met een zeer exact gedefinieerde chemische structuur. Dergelijke molekulen zijn bekend, en worden bijvoorbeeld beschreven
10 door D.A. Tomalia et al. in Angew.Chem.Int.Ed.Engl. 29 (1990), p.138-175. In deze publicatie wordt een aantal verschillende dendritische macromolekulen beschreven, zoals bijvoorbeeld polyamidoamine (PAMAM) dendrimeren, welke
15 ethyleenimine (PEI) dendrimeren, welke tevens worden beschreven in US-A-4507466, en poly-

De toepassingen, die worden voorzien voor dendritische macromolekulen zijn even divers als talrijk. In de bovengenoemde publicaties worden diverse mogelijke
20 toepassingen genoemd, zoals elektronische toepassingen, toepassingen ter calibratie van zeven, katalysator(dragers), selectieve membranen en coatings, maar tevens valt te denken aan toepassing van dendritische macromolekulen als slagvastheidsverbeteraar of als cross-linking agent in
25 diverse kunststoffen.

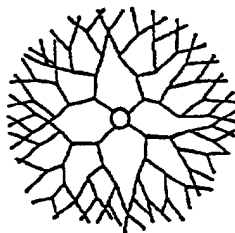
Een nadeel van de bovengenoemde dendritische macromolekulen is echter, dat zij zeer gevoelig zijn voor degradatie door middel van hydrolyse-reakties, terwijl met name de PAMAM dendrimeren tevens bij verhoogde temperatuur
30 niet stabiel zijn, zodat een significante degradatie van deze macromoleculen optreedt wanneer deze aan hogere temperaturen worden blootgesteld.

9200043

Het doel van de uitvinding is het verschaffen van een dendritisch macromolekuul, dat zowel zeer ongevoelig is voor degradatie door hydrolyse-reakties, als thermisch zeer stabiel is.

Het dendritisch macromolekuul volgens de uitvinding heeft het kenmerk, dat de vertakkingen zijn bereid uit vinylcyanide eenheden. Het is gebleken, dat het dendritisch macromolekuul volgens de uitvinding thermisch zeer stabiel is, terwijl het tevens zeer ongevoelig is voor degradatie door middel van hydrolyse-reakties. Tevens bezit het dendritisch macromolekuul volgens de uitvinding een zeer compacte structuur.

Dendritische macromolekulen, ook wel dendrimeren of stervormige dendrieten genoemd, zijn drie-dimensionale, zeer geordende oligomere en polymere molekulen met een exact gedefinieerde chemische structuur. Deze macromolekulen worden gevormd met behulp van afwisselende reaktiestappen, uitgaande van een kern of initiator-kern. Meestal verlopen de tijdens de synthese optredende reakties nagenoeg volledig en selektief, waardoor niet of nauwelijks ongewenste nevenreakties optreden en een dendritisch macromolekuul wordt verkregen met een exact gedefinieerde chemische structuur. Een twee-dimensionale projektie van een dendritisch macromolekuul wordt getoond in figuur 1:



De molekulen, die volgens de onderhavige uitvinding kunnen worden toegepast als kern, zijn molekulen, die
5 tenminste één funktionele groep bevatten. Binnen het kader van de uitvinding is een funktionele groep een groep, die -desgewenst in aanwezigheid van een geschikte katalysator- kan reageren met een vinylcyanide eenheid. Groepen, die onder gunstige reaktie-omstandigheden kunnen reageren met
10 een vinylcyanide eenheid zijn bijvoorbeeld hydroxyl-groepen, primaire en secundaire amine-groepen, thiol-groepen, koolstofverbindingen met elektronegatieve substituenten, zoals een ester-groep, een amide-groep, een keton-groep, een aldehyde-groep, een carbonzuur-groep en zouten daarvan. Bij
15 voorkeur bevat de kern als funktionele groep een hydroxyl-groep, een primaire amine-groep en/of een secundaire amine-groep.

Afhankelijk van de aard van een funktionele groep kan deze reageren met één of meerdere vinylcyanide eenheden.
20 Wanneer een funktionele groep kan reageren met F vinylcyanide eenheden heeft deze funktionele groep een funktionaliteit F. Een hydroxyl-groep kan reageren met één vinylcyanide eenheid en heeft zodoende een funktionaliteit F van 1. Een primaire amine groep kan reageren met twee vinylcyanide
25 eenheden en heeft zodoende een funktionaliteit F van 2. In het algemeen heeft de funktionaliteit F een waarde van 1, 2 of 3.

Een molekuul is geschikt als kern wanneer het molekuul tenminste één funktionele groep G bevat. Dit
30 molekuul bevat bij voorkeur 1-10 funktionele groepen G. Een geschikte kern kan bijvoorbeeld worden gekozen uit de groep ammoniak, water, methanol, polymethyleendiamines, zoals hexamethyleendiamine, ethyleendiamine en 1,4-diaminobutaan (DAB), diethyleentriamine, diethyleentetramine, tetra-
35 ethyleenpentamine, lineair en vertakt polyethyleenimine, methylamine, hydroxyethylamine, octadecylamine, polyaminoalkylarenen, zoals 1,3,5-tris(aminomethyl)benzeen, tris(aminoalkyl)amines, zoals tris(aminoethyl)amine, heterocyclische amines, zoals imidazolines en piperidines, hydroxyethylami-

9200043

noethylamine, mercaptoethylamine, morpholine, piperazine, pentaerythritol, polyalkyleen polyolen, zoals poly-
5 ethyleenglycol en polypropyleenglycol, glycolen, zoals ethyleenglycol, 1,2-dimercaptoethaan, polyalkyleen polymercaptanen, phosphine, ϵ -aminocapronzuur, glycine, thiophenolen, phenolen, melamine en derivaten daarvan, zoals melaminetris(hexamethyleendiamine). Bij voorkeur wordt in de
10 werkwijze volgens de uitvinding een kern gebruikt, gekozen uit de groep van polymethyleendiamines, glycolen en tris-(1,3,5-aminomethyl)benzeen. Met meer voorkeur wordt 1,4-diaminobutaan toegepast als kern.

Desgewenst is het mogelijk om een (co-)polymeer,
15 dat bovenstaande funktionele groepen bevat, toe te passen als kern voor het dendritisch macromolekuul. Voorbeelden van dergelijke (co-)polymeren zijn styreen-maleïmide copolymeer, styreen-acrylonitril copolymeer, polyethyleenimine en polymeren, zoals bijvoorbeeld polypropyleenoxide, polystyreen en
20 etheen-propeen-dieën copolymeren, die zijn gefunctionaliseerd met één of meerdere der bovenstaande funktionele groepen, zoals bijvoorbeeld NH_2 -groepen.

De vorm van de gekozen kern bepaalt voor een belangrijk deel de vorm van het macromolekuul. Wanneer een
25 klein molekuul wordt toegepast als kern kan een bolvorm worden verkregen. Wanneer een polymeer wordt toegepast heeft het verkregen dendritisch macromolekuul een meer langwerpige vorm.

Vanuit de kern spruit een aantal vertakkingen, die
30 zijn bereid uit vinylcyanide eenheden. Wanneer de optredende reakties volledig verlopen kan het totale aantal vertakkingen van de gewenste generatie N als volgt worden berekend. Wanneer G het aantal funktionele groepen is, dat de kern bevat, en F de funktionaliteit van elke afzonderlijke
35 funktionele groep, is het aantal reaktieve plaatsen R van de kern gelijk aan de som van de funktionaliteiten F van alle funktionele groepen G. Het maximale aantal vertakkingen van de N^{de} generatie kan worden beschreven als het aantal reaktieve plaatsen R vermenigvuldigd met 2^{N-1} . Wanneer de

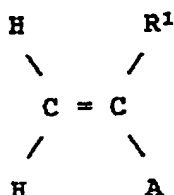
9200043

optredende reakties niet volledig verlopen, is het aantal vertakkingen kleiner en ligt tussen R en $(R \cdot 2^{n-1})$. Meestal
5 bevat het dendritisch macromolekuul 1-10 generaties vertakkingen, bij voorkeur 2-10, in het bijzonder 3-9.

Het molekuulgewicht van de dendritische macromolekullen volgens de uitvinding is 100 - 1000000, bij voorkeur 700 - 100000, in het bijzonder 1600 - 100000.

10 Geschikte vinylcyanide eenheden in het licht van de onderhavige uitvinding bevatten een dubbele binding, alsook een elektronen-zuigende groep, die direkt is geconjugeerd met deze dubbele binding, en kunnen worden gekozen uit de groep verbindingen volgens formule 1:

15

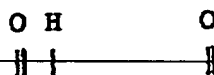


20

(formule 1)

, waarbij $\text{R}^1 = -\text{H}$ of $-\text{CH}_3$;

25



$\text{A} = -\text{C} \text{ N}, -\text{C}-\text{N}-\text{R}^2$ of $-\text{C}-\text{O}-\text{R}^2$;

$\text{R}^2 =$ een koolwaterstofverbinding met 1-18 koolstofatomen, die 1-5 cyanidegroepen
30 bevat;

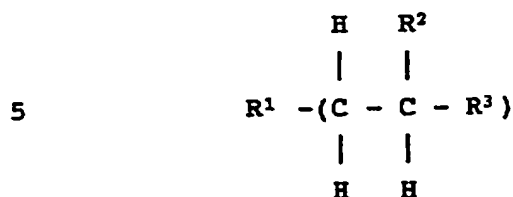
30

Bijzonder geschikte vinylcyanide eenheden, die kunnen worden toegepast, zijn acrylonitril en methacrylonitril (MACN).

35

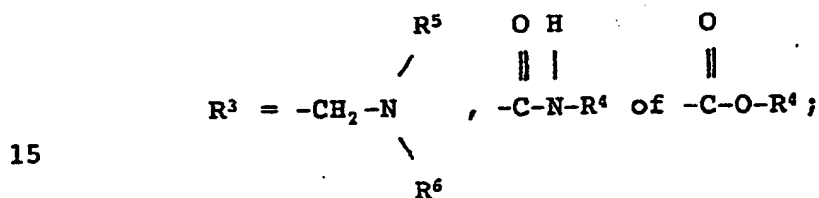
Het dendritisch macromolekuul omvat een kern, zoals in het voorgaande deel omschreven, en vertakkingen. De vertakkingen van het dendritisch macromolekuul omvatten tenminste vier eenheden volgens formule 2:

9200043



(formule 2)

10 waarbij R^1 = de kern of een eenheid van de vorige generatie;
 R^2 = -H of -CH₃;



20 R^4 = een koolwaterstofverbinding met 1-18 koolstof
 R^5
 R^6
 atomen, die 1 tot 5 (-CH₂-N)-groepen bevat;

25 R^5 = H of een eenheid van de volgende generatie;
 R^6 = H of een eenheid van de volgende generatie,

30 waarbij in elke (-CH₂-N)-groep de groepen R^5 en R^6 gelijk
 R^5
 R^6

of onderling verschillend kunnen zijn.

35

De vertakkingen omvatten in de regel minder dan 1000, bij voorkeur minder dan 250 eenheden volgens formule 2. De vertakkingen omvatten bij voorkeur meer dan 6, in het bijzonder meer dan 10 eenheden volgens formule 2. Desgewenst

9200043

bevatten de vertakkingen van de dendritische macromolekullen verschillende eenheden volgens formule 2.

- 5 De uitvinding heeft tevens betrekking op een werkwijze, waarmee het dendritisch macromolekuul volgens de onderhavige uitvinding kan worden bereid.

- In Angew.Chem.Int.Ed.Engl. 29 (1990), p.138-175 wordt een tweetal syntheseprocedures beschreven, waarmee
10 dendritische macromolekullen kunnen worden bereid. Tijdens de ene syntheseprocedure, de zogeheten "beschermde groep methode", wordt de opbouw van de dendritische macromolekullen, zijnde polyethyleenimine (PEI) dendrimeren, zeer nauwkeurig gecontroleerd door het strategisch gebruik van beschermde
15 groepen, waardoor niet gewenste nevenreacties en niet gewenste onvolkomenheden in de structuur van de dendritische macromolekullen worden voorkomen. Tijdens de andere syntheseprocedure, de zogeheten "overmaat reagens methode", waarmee bijvoorbeeld polyamidoamine (PAMAM) dendrimeren worden
20 bereid, wordt een zeer grote overmaat van reagentia gebruikt, waardoor statistisch gezien de kans op niet gewenste reacties en onvolkomenheden wordt geminimaliseerd.

- De bovengenoemde "beschermde groep methode" is gebaseerd op de aanwezigheid van beschermde
25 aziridine-ringen. Met behulp van primaire amines worden de aziridine-ringen geopend, waarna met behulp van een sterk zuur de ontscherming plaatsvindt. De ingewikkelde isolatieprocedures, de lage opbrengst van de syntheseprocedure en het gebruik van dure reagentia maken
30 deze methode voor de bereiding van dendritische macromolekullen niet geschikt voor het toepassen op grote schaal.

- De bovengenoemde "overmaat reagens methode" bevat als reactiestap de volledige Michael additie van primaire amine-groepen aan methyl-methacrylaat, gevold door een
35 amidering met ethyleendiamine. De synthese van de aldus gevormde polyamidoamine dendrimeren benodigt echter een zeer grote overmaat van reagentia teneinde niet gewenste nevenreacties te voorkomen. Ook dit nadeel wordt beschreven door D.A. Tomalia in Angew.Chem.Int.Ed.Engl. 29 (1990), p.148.

9200043

Het meeste van de overmaat aan reagentia wordt verwijderd door middel van verdamping in bijvoorbeeld een rotavapor, 5 waarna de laatste resten van de reagentia uit het visceuze reaktieprodukt worden verwijderd door middel van een precipitatiestap. Tussen de verschillende syntheseschappen dient echter het tussenprodukt geheel zuiver te zijn, zodat de precipitatiestap een aantal malen moet worden uitgevoerd. 10 Deze complicerende factoren maken ook deze syntheseprocedure voor dendritische macromolekullen ongeschikt voor toepassing op grote schaal.

De nadelen van elk van de genoemde synthese-procedures zijn dermate groot, dat het toepassen van deze 15 procedures op grote, en dus commercieel aantrekkelijke schaal onoverkomelijke problemen oplevert, zoals ook reeds wordt opgemerkt door J. Alper in Science 251 (maart 1991), p.1562-1564: "Het meest belangrijke struikelblok voor de meeste toepassingen is, dat de opschaling van de synthese 20 procedures nog moet worden ontwikkeld."

De onderhavige uitvinding verschaft een werkwijze voor het bereiden van dendritische macromolekullen, die de hierboven genoemde nadelen niet bezit.

De werkwijze, waarmee het dendritisch macromolekuul 25 volgens de uitvinding wordt bereid, heeft het kenmerk, dat de werkwijze de stappen a) t/m c) omvat:

- a) elke funktionele groep van de kern wordt tot reactie gebracht met een vinylcyanide eenheid;
- b) elke ingebouwde nitril-eenheid wordt gereduceerd tot een 30 amine-groep;
- c) elke amine-groep wordt tot reactie gebracht met vinylcyanide eenheden;

, waarbij de stappen b) en c) (N-1) maal alternerend worden uitgevoerd teneinde tot een macromolekuul van de gewenste 35 generatie N te komen. De waarde van N varieert meestal van 1 tot 10, bij voorkeur heeft N een waarde van 3-10. Het is mogelijk om de bereidingswijze te stoppen na reaktiestap b). Hierdoor wordt een dendritisch macromolekuul verkregen van een generatie $1\frac{1}{2}$, $2\frac{1}{2}$ of hoger.

9200043

Het is gebleken, dat de syntheseprocedure, waarmee het dendritisch macromolekuul volgens de uitvinding wordt
5 bereid, de hierboven genoemde nadelen niet bezit, waardoor deze methode zeer geschikt is om op grote schaal te worden toegepast. Tevens is het met de werkwijze volgens de uitvinding niet nodig om het produkt, verkregen in de afzonderlijke tussenstappen, telkens te isoleren en te zuiveren.
10 Zodoende kan het dendritisch macromolekuul volgens de onderhavige uitvinding op eenvoudige wijze op grote schaal worden verkregen.

In stap a) van de werkwijze volgens de uitvinding wordt elke funktionele groep van de kern met functionaliteit
15 F tot reactie gebracht met F vinylcyanide eenheden. De optredende reactie, bijvoorbeeld de Michael additie van een primaire amine-groep aan een vinylcyanide eenheid, vindt in het algemeen in oplossing plaats. Het hiervoor gebruikte oplosmiddel wordt meestal zo gekozen, dat zowel het verloop
20 van de optredende reacties, als het uitblijven van niet gewenste nevenreacties, niet nadelig wordt beïnvloed. Het is zodoende van belang, dat het gebruikte oplosmiddel niet reageert met de funktionele groepen van de kern bij de toegepaste reactieomstandigheden. Dergelijke oplosmiddelen
25 kunnen bijvoorbeeld worden gekozen uit de groep water, tetrahydrofuraan, diverse alkoholen, zoals methanol, ethanol, isopropanol en dergelijke, diverse ethers, en mengsels van deze oplosmiddelen. De keuze van het uiteindelijke oplosmiddel wordt in grote mate bepaald door de aard van de
30 funktionele groepen van de kern. Bij voorkeur wordt water, methanol, of een mengsel van beide gebruikt als oplosmiddel.

Wanneer het is gewenst om tijdens deze reaktiestap elke reaktieve plaats R van de kern te laten reageren met een vinylcyanide eenheid dient de verhouding van de reaktanten, die kan worden beschreven als de verhouding tussen
35 het aantal vinylcyanide eenheden en het aantal reaktieve plaatsen, tenminste 1 te zijn. Meestal ligt deze verhouding tussen 1 en 5, met meer voorkeur tussen 1 en 3. Wanneer deze verhouding kleiner is dan 1 reageert niet elke reaktieve

9200043

plaats R met een vinylcyanide eenheid.

De temperatuur tijdens stap a) ligt meestal tussen
5 0 en 100°C, bij voorkeur tussen 5 en 70°C.

Desgewenst wordt tijdens stap a) een katalysator
aan het reaktiemengsel toegevoegd teneinde de reactie van de
funktionele groepen met de vinylcyanide eenheden goed te
laten verlopen. Voorbeelden van hiervoor geschikte
10 katalysatoren zijn zwakke zuren, zoals azijnzuur. Meestal is
de hoeveelheid van de katalysator, die aan het reaktiemeng-
sel wordt toegevoegd 0-5 mol% ten opzichte van het aantal
reaktieve plaatsen R.

In stap b) van de werkwijze volgens de uitvinding
15 wordt elke ingebouwde vinylcyanide eenheid gereduceerd tot
een amine-groep. Bij voorkeur is dit een primaire
amine-groep. Wanneer de ingebouwde vinylcyanide eenheid
acrylonitril is, wordt aldus een propylamine (PA) eenheid
gevormd. De optredende reductie-reactie vindt in het
20 algemeen in oplossing plaats. Het hiervoor gebruikte oplos-
middel wordt meestal gekozen uit de groep diamines (zoals
bijvoorbeeld ethyleendiamine), water, ammoniak,
alkaandiamines, diverse alcoholen, zoals methanol, ethanol,
isopropanol en dergelijke, dioxaan, diverse ethers, zoals

25 tetrahydrofuraan, en mengsels van deze oplosmiddelen. Bij
voorkeur wordt water, methanol, ethyldiamine of een mengsel
van deze oplosmiddelen gebruikt als oplosmiddel.

De reductie-reactie kan bijvoorbeeld plaatsvinden
door de ingebouwde vinylcyanide eenheid tot reactie te
30 brengen met H₂-gas. Wanneer een volledige reductiereactie is
gewenst, is de molaire verhouding van H₂ tot nitril-groepen
tenminste 2. Wanneer deze molaire verhouding kleiner is dan
2 vindt geen volledige reductie plaats. Meestal wordt de
reductiestap uitgevoerd in aanwezigheid van een geschikte
35 katalysator. In het algemeen wordt een reducerings-
katalysator toegepast, bij voorkeur een heterogene
reduceringskatalysator.

De katalysator, die volgens de uitvinding wordt
toegepast is een katalysator, die een metaal omvat uit groep

VIII van het periodiek systeem der elementen, zoals deze is weergegeven in de omslag van het Handbook of Chemistry and Physics, 58th Edition, CRC Press, 1977-1978. Het is bekend, dat metalen uit groep VIII werkzaamheid vertonen bij de hydrogenering van nitrillen. Zie hiervoor bijvoorbeeld EP-A-0077911. Goed geschikt zijn nikkel, cobalt, platina, palladium en rhodium. Om voldoende katalytische activiteit te bezitten dient het metaal een groot kontaktoppervlak te bezitten. Het metaal kan als zodanig of op een geschikte drager worden toegepast.

Bijzonder geschikt als katalysator volgens de uitvinding is Raney nikkel of Raney cobalt. Zie voor een beschrijving van deze Raney katalysatoren en hun bereiding US-A-1628190.

Raney nikkel omvat hoofdzakelijk nikkel en aluminium, het laatste in de vorm van metallisch aluminium, aluminiumoxiden of aluminiumhydroxiden. Er kunnen aan het Raney nikkel kleine hoeveelheden andere metalen, zoals ijzer en/of chroom, in elementaire of gebonden vorm worden toegevoegd om de activiteit en selektiviteit voor hydrogenering van bepaalde groepen verbindingen te vergroten. Het is bekend, dat ijzer en/of chroom gepromoteerde Raney nikkel bij uitstek geschikt is voor de reductie van nitril-groepen, zie bijvoorbeeld S.R.Montgomery, Catalysis of Organic Reactions 5, pagina 383-409 (1981).

Ook Raney cobalt bevat aluminium en kan zijn voorzien van promotoren. Zo is het bekend, dat met chroom gepromoteerde Raney cobalt geschikt is voor hydrogenering van nitrillen.

Voor gebruik wordt de Raney nikkel of cobalt katalysator vaak voorbehandeld met een loog, zoals bijvoorbeeld KOH of NaOH om de selektiviteit van de reductiereactie gunstig te beïnvloeden. De hoeveelheid hiervoor te gebruiken loog is afhankelijk van de hoeveelheid katalysator. Meestal wordt 0,01 tot 0,2 gram loog per gram katalysator (droog gewicht) ingezet. Bij voorkeur is dit

9200043

0,03 tot 0,18 gram loog per gram katalysator, met de meeste voorkeur 0,05 tot 0,15 gram loog per gram katalysator. De
5 voorbehandeling wordt uitgevoerd door de gewenste hoeveelheid loog in een zo klein mogelijke hoeveelheid geschikt oplosmiddel, bijvoorbeeld water, op te lossen, waarna de verkregen oplossing aan de vooraf met water gespoelde katalysator wordt toegevoegd. Hierbij wordt het
10 verkregen mengsel intensief geroerd.

De concentratie van de katalysator, berekend ten opzichte van het totaalgewicht van het reaktiemengsel, ligt in het algemeen tussen 1 en 35 gew.%, bij voorkeur tussen 5 en 20 gew.%, en met de meeste voorkeur tussen 6 en 12 gew.%.
15 De reductiereactie (stap b) kan bijvoorbeeld worden uitgevoerd in een afgesloten reaktor onder een H_2 -atmosfeer. De hierin heersende absolute waterstofdruk ligt meestal tussen 1 en 500 atm., bij voorkeur tussen 10 en 200 atm., en met de meeste voorkeur tussen 10 en 100 atm. De reaktietem-
20 peratuur is niet kritisch en ligt meestal tussen 0 en 200°C, bij voorkeur tussen 10 en 100°C.

In stap c) van de werkwijze volgens de uitvinding wordt elke funktionele groep tot reactie gebracht met vinylcyanide eenheden (Michael additie reactie). Wanneer de
25 funktionele groep een primaire amine groep is, kan deze met twee vinylcyanide eenheden reageren. De reactieomstandigheden tijdens deze reaktiestap kunnen analoog worden gekozen aan die tijdens reaktiestap a).

Wanneer de reaktiestappen a) t/m c) één maal zijn
30 uitgevoerd, is een dendritisch macromolekuul verkregen van de tweede generatie ($N=2$). Door het alternerend herhalen van de reaktiestappen b) en c) kan een dendritisch macromolekuul van een hogere generatie worden verkregen. Het N maal alternerend uitvoeren van de reaktiestappen b) en c) resulteert
35 in een dendritisch macromolekuul van de $(N+1)^{de}$ generatie. Desgewenst kan het reactieprodukt na reaktiestap b) worden geïsoleerd, waardoor een dendritisch macromolekuul met een generatie van $1\frac{1}{2}$, $2\frac{1}{2}$ of hoger. Het verkregen reactie-
produkt kan na elke willekeurige reaktiestap worden

9200043

geïsoleerd.

- Het verkregen dendritisch macromolekuul kan
- 5 desgewenst geheel of gedeeltelijk worden gemodificeerd met allerlei funktionele groepen. Dit kan bijvoorbeeld worden bewerkstelligd door de aanwezige amine-groepen, desgewenst in aanwezigheid van een geschikte katalysator, geheel of gedeeltelijk te laten reageren met hiervoor geschikte
- 10 reagentia. Voorbeelden van dergelijke reagentia zijn onverzadigde alifatische esters en amiden, zoals bijvoorbeeld acrylester, methacrylester, crotylester en acrylamide, ethyleenoxide, zuurhalides, zoals bijvoorbeeld zuurchloride, acryloylchloride, alkylhalides, zoals bijvoorbeeld
- 15 epichloridrine, ethylbromoacetaat en allylbromide, arylhalides, zoals bijvoorbeeld benzylchloride, tosyl-halides, zoals bijvoorbeeld tosyl-chloride, anhydrides, zoals bijvoorbeeld maleïnezuuranhydride, dicarbonsuren, zoals tereftaalzuur en adipinezuur, (a)cyclische
- 20 aldehyden, zoals formaldehyde, ethanal en hexanal, p-formylfenylazijnzuur en 1,4,5,8-naftaleentetraaceetaldehyd.

- De dendritische macromolekulen volgens de uitvinding zijn, mede door hun goede thermische stabiliteit en hun zeer geringe hydrolysegevoeligheid, uitermate
- 25 geschikt om te mengen met een thermoplastisch polymeer of een polymeersamenstelling.

- Het thermoplastische polymeer kan bijvoorbeeld worden gekozen uit de groep polyolefinen, zoals polyetheen en polypropreen, polyesters, zoals bijvoorbeeld
- 30 polyalkyleentereftalaten (zoals bijvoorbeeld polyethyleenterftalaat en polybutyleentereftalaat) en polycarbonaten, polyamides, zoals bijvoorbeeld nylon-6, nylon-4.6, nylon-8, nylon-6.10 en dergelijke, polystyreen, polyoxymethyleen, acrylonitril-butadien-styreen
- 35 copolymeren, styreen-acrylonitril copolymeren, styreen-maleïne copolymeren, polysulfonzuur, polyimides, styreen-maleïnezuuranhydride copolymeren, poly(methylmethacrylaat), poly(vinylalcohol), of polymeersamenstellingen van meerdere van deze polymeren. Deze opsomming is echter volstrekt niet

9 2 0 0 0 4 3

limitatief.

Desgewenst kunnen aan een mengsel van dendritische
 5 macromolekulen volgens de uitvinding met een thermoplastisch
 polymeer of een polymeersamenstelling additieven worden
 toegevoegd. Voorbeelden van dergelijke additieven zijn
 slagvastheidsverbeteraars, stabilisatoren, antioxydantia,
 glijmiddelen, vulmiddelen, vlamdovers, kleurstoffen,
 10 pigmenten, versterkende vezels en geleidende vezels.

De uitvinding wordt verder verduidelijkt aan de
 hand van de onderstaande voorbeelden zonder daartoe te
 worden beperkt.

15 Voorbeeld I

In een driehalskolf, met een inhoud van 2 liter,
 welke was voorzien van een roerder, een koeler, een
 thermometer en een druppeltrechter werd 1200 ml methanol en
 150 gram (1,7 mol) 1,4-diaminobutaan (DAB, substraat)
 20 voorgelegd. Nadat dit mengsel was gekoeld tot een
 temperatuur van 10°C, werd gedurende 2 uur een oplossing van
 400 gram (7,6 mol) acrylonitril (ACN) in 100 ml methanol
 druppelsgewijs toegevoegd. Vervolgens werd het aldus
 verkregen reaktiemengsel gedurende 16 uur verwarmd

25 (temperatuur 40°C).

Nadat het mengsel vervolgens was afgekoeld tot
 kamertemperatuur werd zowel de methanol, als de overtollige
 acrylonitril onder gereduceerde druk afgedampt. Het aldus
 verkregen residu werd opgelost in methanol bij een tempe-
 30 ratuur van 50°C, waarna het gewenste produkt, zijnde het
 gewenste tetranitril, na kristallisatie en isolatie zuiver
 werd verkregen als witte naaldjes, welke een smeltpunt van
 52,8°C bleek te hebben. De verkregen opbrengst bedroeg 92%.

Het geïsoleerde produkt werd geanalyseerd met
 35 behulp van ¹H- en ¹³C-NMR spectroscopie en massa
 spectrometrie, waaruit bleek, dat het verkregen produkt
 DAB(ACN)₄ was.

9200043

^{13}C NMR (50 MHz, D_2O): 119 ppm, CN; 53.1 ppm, $\text{NCH}_2(\text{CH}_2)_3$; 49.4 ppm, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CN}$; 24.9 ppm, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CN}$; 16.9 ppm CH_2CN .
 5 ^1H NMR (200 MHz, CDCl_3): 2.85 ppm, t, 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CN}$; 2.55 ppm, m, 1H, $\text{NCH}_2(\text{CH}_2)_3$; 2.48 ppm, t, 2H, CH_2CN ; 1.55 ppm, m, 1H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$.

Voorbeeld II

10 8,0 gram Raney nikkelkatalysator (BLM 112 W^{a} van de firma Degussa, de samenstelling bevat volgens opgave van de fabrikant 85 gew.% Ni, 2,0 gew.% Fe en 2,5 gew.% Cr en 9,7 gew.% Al) werd voorbehandeld met 0,8 gram KOH opgelost in 10 ml gedemineraliseerd water. Vervolgens werd de katalysator
 15 drie maal 'gespoeld' met 50 ml ethyleendiamine (EDA). Tijdens deze voorbehandeling was de temperatuur 20°C.

Vervolgens werd de katalysator met 100 ml EDA in een autoclaaf met een volume van 160 ml gebracht. Hierna werd de autoclaaf gesloten, enkele malen met H_2 -gas
 20 gespoeld, en vervolgens onder 60 atm. H_2 opgewarmd tot een temperatuur van 40°C onder roering van de reaktorinhoud.

Vervolgens werd 4 gram $\text{DAB}(\text{ACN})_4$ opgelost in 10 gram EDA en met behulp van een zogenaamd doseervat, dat enkele keren was gespoeld met H_2 -gas en op een druk gebarcht
 25 van 70 atm., overgedrukt in de autoclaaf. Bij een druk van 70 atm. vond de reductie reactie plaats. Na 120 minuten was de reductie volledig. Het geïsoleerde produkt werd geanalyseerd met behulp van ^{13}C -NMR spectroscopie, waaruit bleek, dat het verkregen produkt
 30 1,4-diaminobutaan-n,n'-tetra-1-propylamine, $\text{DAB}(\text{PA})_4$, was.

^{13}C NMR (50 MHz, D_2O): 53.4 ppm, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ (2x); 51.1 ppm, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ (4x); 39.5 ppm, CH_2NH_2 (4x); 28.8 ppm, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ (4x); 23.9 ppm, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$ (2x).

35

Voorbeeld III

Voorbeeld I werd herhaald, waarbij in plaats van 1,4-diaminobutaan nu 5,0 gram $\text{DAB}(\text{PA})_4$ als substraat werd gebruikt.

9200043

Het geïsoleerde produkt werd geanalyseerd met behulp van ^{13}C -NMR spectroscopie, waaruit bleek, dat het
 5 verkregen produkt $\text{DAB}(\text{PA})_4(\text{ACN})_8$ was. De verkregen opbrengst bedroeg 91%.

^{13}C NMR (50 MHz, CDCl_3): 118.9 ppm, CN (8x); 53.9 ppm, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ (2x); 51.5 en 51.4 ppm, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$ (8x); 49.6
 10 ppm, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CN}$ (8x); 25.0 en 24.9 ppm, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ en $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$ (6x); 16.9 ppm, CH_2CN (8x).

Voorbeeld IV

Voorbeeld II werd herhaald, waarbij 2,0 gram
 15 $\text{DAB}(\text{PA})_4(\text{ACN})_8$ gedurende 1200 minuten werd gereduceerd tot $\text{DAB}(\text{PA})_4(\text{PA})_8$, hetgeen bleek uit analyse van het geïsoleerde produkt met behulp van ^{13}C -NMR spectroscopie.

^{13}C NMR (50 MHz, D_2O): 53.6 ppm, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ (2x); 51.7
 20 ppm, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$ (8x); 51.2 ppm, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ (8x); 39.6 ppm, CH_2NH_2 (8x); 28.9 ppm, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ (8x); 24.1 ppm, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$ (2x); 22.3 ppm, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$ (4x).

Voorbeeld V

25 ~~Voorbeeld III werd herhaald, waarbij in plaats van $\text{DAB}(\text{PA})_4$ nu 2,0 gram $\text{DAB}(\text{PA})_4(\text{PA})_8$ als substraat werd gebruikt.~~

Het geïsoleerde produkt werd geanalyseerd met behulp van ^{13}C -NMR spectroscopie, waaruit bleek, dat het
 30 verkregen produkt $\text{DAB}(\text{PA})_4(\text{PA})_8(\text{ACN})_{16}$ was.

^{13}C NMR (50 MHz, CDCl_3): 119.0 ppm, CN (16x); 54.1 ppm, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ (2x); 52.2 ppm, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ (8x); 51.5 en 51.4
 35 ppm, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ (16x); 49.5 ppm, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CN}$ (16x); 25.0 en 24.9 ppm, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ en $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$ (10x); 24.3 ppm, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$ (4x); 16.9 ppm, CH_2CN (16x).

Voorbeeld VI

- Voorbeeld IV werd herhaald, waarbij 2,0 gram
- 5 DAB(PA)₄(PA)₈(ACN)₁₆ gedurende 4200 minuten bij een temperatuur van 40°C werd gereduceerd tot DAB(PA)₄(PA)₈(PA)₁₆, hetgeen bleek uit analyse van de resultaten verkregen met behulp van ¹³C-NMR spectroscopie.

- 10 ¹³C NMR (50 MHz, D₂O): 53.6 ppm, NCH₂CH₂CH₂CH₂ (2x); 51.7 ppm, NCH₂CH₂CH₂N (24x); 51.2 ppm, NCH₂CH₂CH₂NH₂ (16x); 39.6 ppm, CH₂NH₂ (16x); 28.9 ppm, CH₂CH₂NH₂ (16x); 24.1 ppm, NCH₂CH₂CH₂CH₂N (2x); 22.3 ppm, NCH₂CH₂CH₂N (12x).

15 Voorbeeld VII

Voorbeeld V werd herhaald, waarbij in plaats van DAB(PA)₄(PA)₈ nu 3,0 gram DAB(PA)₄(PA)₈(PA)₁₆ als substraat werd gebruikt.

- Het geïsoleerde produkt werd geanalyseerd met
- 20 behulp van ¹³C-NMR spectroscopie, waaruit bleek, dat het verkregen produkt DAB(PA)₄(PA)₈(PA)₁₆(ACN)₃₂ was.

- ¹³C NMR (50 MHz, CDCl₃): 119.0 ppm, CN (32x); 54.2 ppm, NCH₂CH₂CH₂CH₂ (2x); 52.2 ppm, NCH₂CH₂CH₂ (24x); 51.4 ppm, 25 NCH₂CH₂CH₂ (32x); 49.4 ppm, NCH₂CH₂CN (32x); 24.9 ppm, NCH₂CH₂CH₂CH₂ en NCH₂CH₂CH₂N (18x); 24.4 ppm, NCH₂CH₂CH₂N (12x); 16.8 ppm, CH₂CN (32x).

Voorbeeld VIII

- 30 Voorbeeld VI werd herhaald, waarbij nu 2,0 gram DAB(PA)₄(PA)₈(PA)₁₆(ACN)₃₂ gedurende 4200 minuten bij een temperatuur van 60°C werd gereduceerd tot DAB(PA)₄(PA)₈(PA)₁₆(PA)₃₂, hetgeen bleek uit analyse van de resultaten verkregen met behulp van ¹³C-NMR spectroscopie.

- 35 ¹³C NMR (50 MHz, D₂O): 51.7 ppm, NCH₂CH₂CH₂N (56x); 51.2 ppm, NCH₂CH₂CH₂NH₂ (32x); 39.6 ppm, CH₂NH₂ (32x); 28.8 ppm, CH₂CH₂NH₂ (32x); 22.3 ppm, NCH₂CH₂CH₂N (28x).

9200043

Voorbeeld IX

- Voorbeeld VII werd herhaald, waarbij in plaats van
 5 DAB(PA)₄(PA)₈(PA)₁₆ nu 2,0 gram DAB(PA)₄(PA)₈(PA)₁₆(PA)₃₂
 als substraat werd gebruikt.

Het verkregen produkt werd geanalyseerd met behulp
 van ¹³C-NMR spectroscopie, waaruit bleek, dat het verkregen
 produkt DAB(PA)₄(PA)₈(PA)₁₆(PA)₃₂(ACN)₆₄ was.

10

- ¹³C NMR (50 MHz, CDCl₃): 119.0 ppm, CN (64x); 54.2 ppm,
 NCH₂CH₂CH₂CH₂ (2x); 52.2 ppm, NCH₂CH₂CH₂ (56x); 51.4 ppm,
 NCH₂CH₂CH₂ (64x); 49.5 ppm, NCH₂CH₂CN (64x); 25.0 ppm,
 NCH₂CH₂CH₂CH₂ en NCH₂CH₂CH₂N (34x); 24.2 ppm, NCH₂CH₂CH₂N
 15 (28x); 16.9 ppm, CH₂CN (64x).

Voorbeeld X

- Voorbeeld VIII werd herhaald, waarbij nu 2,0 gram
 DAB(PA)₄(PA)₈(PA)₁₆(PA)₃₂(ACN)₆₄ gedurende 4200 minuten bij
 20 een temperatuur van 80°C werd gereduceerd tot
 DAB(PA)₄(PA)₈(PA)₁₆(PA)₃₂(PA)₆₄, hetgeen bleek uit analyse
 van de resultaten verkregen met behulp van ¹³C-NMR
 spectroscopie.

- 25 ¹³C NMR (50 MHz, D₂O): 51.7 ppm, NCH₂CH₂CH₂N (120x); 51.2
 ppm, NCH₂CH₂CH₂NH₂ (64x); 39.6 ppm, CH₂NH₂ (64x); 28.8 ppm,
 CH₂CH₂NH₂ (64x); 22.3 ppm, NCH₂CH₂CH₂N (60x).

Voorbeeld XI

- 30 20 gram acrylonitril werd opgelost in 10 ml
 methanol. Vervolgens werd deze oplossing bij een temperatuur
 van 10°C toegedruppeld aan een oplossing van 5,0 gram
 ethanolamine (ETAM) in methanol. Vervolgens werd het
 reaktiemengsel gedurende 16 uur verwarmd (temperatuur 40°C).
 35 Na afdampen van het oplosmiddel en wassen van het residu met
 ether is het reactieprodukt dinitril-ethanol (ETAM(ACN)₂)
 verkregen, hetgeen bleek uit analyse van de resultaten
 verkregen met behulp van ¹H- en ¹³C-NMR spectroscopie.

- ^{13}C NMR (50 MHz, CDCl_3): 119.0 ppm, CN; 59.5 ppm, CH_2OH ; 55.5 ppm, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$; 49.7 ppm, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CN}$; 17.4 ppm, CH_2CN .
- 5 ^1H NMR (200 MHz, CDCl_3): 3.66 ppm, t, 1H, CH_2OH ; 2.91 ppm, t, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$; 2.72 ppm, 1H, t, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$; 2.53 ppm, 2H, t, CH_2CN .

Voorbeeld XII

- 10 Voorbeeld II werd herhaald, waarbij 2,0 gram ETAM(ACN) $_2$, opgelost in methanol, als substraat werd gebruikt. Na 60 minuten bij een temperatuur van 40°C bleek de reductie reactie in methanol volledig en selectief te zijn opgetreden, en was het gewenste ETAM(PA) $_2$ verkregen,
- 15 hetgeen bleek uit analyse van het verkregen produkt met behulp van ^{13}C -NMR spectroscopie.

- ^{13}C NMR (50 MHz, D_2O): 59.1 ppm, CH_2OH ; 55.0 ppm, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$; 51.8 ppm, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ (2x); 39.5 ppm, CH_2NH_2 (2x); 28.9
- 20 ppm, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ (2x).

Voorbeeld XIII

- Aan 0,5 gram anionenwisselaar (Lewatit MP 500 MB^a, in hydroxyvorm gebracht m.b.v. een 3% NaOH-oplossing,
- 25 gevolgd door spoelen met water tot een neutrale pH) en 2,0 gram polyethyleenglycol (PEG, $M_n = 455$, 4,4 mmol) wordt bij een temperatuur van 5°C 10 gram acrylonitril (189 mmol) toegedruppeld. Het verkregen mengsel werd gedurende 12 uur geroerd bij een temperatuur van 20°C. Het verkregen produkt
- 30 werd afgefiltreerd en nagespoeld met dichloormethaan. Na af-dampen van de dichloormethaan en de overmatige acrylonitril werd het produkt gewassen met diethylether (drie maal). De geïsoleerde olie was PEG(ACN) $_2$, hetgeen bleek uit analyse
- 35 van de resultaten verkregen met behulp van ^{13}C -NMR spectroscopie.

- ^{13}C NMR (50 MHz, CDCl_3): 70.5 ppm, $\text{OCH}_2\text{-CH}_2\text{O}$; 65.9 ppm, $\text{OCH}_2\text{-CH}_2\text{CN}$; 18.8 ppm, CH_2CN ; 118.2 ppm, CN.

9200043

Voorbeeld XIV

- Voorbeeld II werd herhaald, waarbij 2,0 gram
5 PEG(ACN)₂ als substraat werd gebruikt en methanol als
oplosmiddel voor de reactie. Na 300 minuten bij een
temperatuur van 37°C bleek de reductie reactie volledig en
selektief te zijn opgetreden, en was het gewenste PEG(PA)₂
verkregen, hetgeen bleek uit analyse van de resultaten
10 verkregen met behulp van ¹³C-NMR spectroscopie.

¹³C NMR (50 MHz, D₂O): 70.0 ppm, OCH₂-CH₂O; 69.3 ppm,
OCH₂CH₂CH₂NH₂; 38.2 ppm, CH₂NH₂; 32.0 ppm, CH₂CH₂NH₂.

15 Voorbeeld XV

- 1,0 gram ε-aminocapronzuur (εAC, 8,0 mmol) werd
opgelost in 10 ml water en gedeprotoneerd met 0,5
equivalenten K₂CO₃. Bij een temperatuur van 0°C werd
vervolgens een overmaat acrylonitril toegevoegd (4
20 molequivalenten). Vervolgens werd het mengsel gedurende 12
uur verwarmd (temperatuur 40°C). Na afdampen van de oplos-
middelen en de overmatige acrylonitril bleef een kleurloze
olie over, welke εAC(ACN)₂ was, hetgeen bleek uit analyse
van de resultaten verkregen met behulp van ¹³C-NMR
25 spectroscopie.

- ¹³C NMR (50 MHz, CDCl₃): 184.0 ppm, CO; 121.4 ppm, CN; 53.0
ppm, NCH₂CH₂CH₂CH₂; 48.8 ppm, NCH₂CH₂CN; 38.1 ppm, CH₂CO;
27.0 ppm, NCH₂CH₂CH₂; 26.2/26.1 ppm CH₂CH₂CH₂CH₂CO; 15.6
30 ppm, CH₂CN.

Voorbeeld XVI

- Voorbeeld II werd herhaald, waarbij 2,0 gram
εAC(ACN)₂ in water werd opgelost en als substraat werd
35 gebruikt. Na 120 minuten bij een temperatuur van 40°C bleek
de reductie reactie in water volledig en selektief te zijn
opgetreden, en was het gewenste εAC(PA)₂ verkregen, hetgeen
bleek uit analyse van de resultaten verkregen met behulp van
¹³C-NMR spectroscopie.

9200043

^{13}C NMR (50 MHz, CDCl_3): 182.6 ppm CO; 53.9 ppm, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$; 51.6 ppm, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ (2x); 40.0 ppm, CH_2NH_2 (2x); 38.8 ppm, CH_2CO ; 29.5 ppm, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ (2x); 27.8 ppm, NCH_2CH_2 ; 26.5 ppm/25.8 ppm, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$.

Voorbeeld XVII

Voorbeeld II werd herhaald, maar nu werd n-butanol gebruikt als spoelmiddel voor de katalysator, en als solvent voor het substraat en voor de reactie. Na 180 minuten reactie bij een temperatuur van 40°C was de reductie tot het gewenste $\text{DAB}(\text{PA})_4$ volledig en selectief.

^{13}C NMR (50 MHz, D_2O): 53.4 ppm, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ (2x); 51.1 ppm, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ (4x); 39.5 ppm, CH_2NH_2 (4x); 28.8 ppm, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ (4x); 23.9 ppm, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$ (2x).

Voorbeeld XVIII

Voorbeeld II werd herhaald, waarbij de katalysator nu werd gespoeld met tetrahydrofuraan (THF). Vervolgens werd 2,0 gram $\text{DAB}(\text{ACN})_4$ opgelost in THF en werd THF tevens als solvent voor de reactie gebruikt. Er werd een H_2 -druk van 30 atmosfeer aangelegd, en een temperatuur van 80°C. Na 120 minuten reactie was de reductie tot het gewenste $\text{DAB}(\text{PA})_4$ volledig en selectief.

^{13}C NMR (50 MHz, D_2O): 53.4 ppm, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ (2x); 51.1 ppm, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ (4x); 39.5 ppm, CH_2NH_2 (4x); 28.8 ppm, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ (4x); 23.9 ppm, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$ (2x).

Voorbeeld XIX

Voorbeeld XVIII werd herhaald, maar nu werd een reaktietemperatuur van 40°C toegepast. Na 240 minuten reactie was de reductie tot het gewenste $\text{DAB}(\text{PA})_4$ volledig en selectief.

^{13}C NMR (50 MHz, D_2O): 53.4 ppm, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ (2x); 51.1 ppm, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ (4x); 39.5 ppm, CH_2NH_2 (4x); 28.8 ppm, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ (4x); 23.9 ppm, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$ (2x).

Voorbeeld XX

8,0 gram Raney nikkel katalysator (BLM 112 ^{WR} van
5 de firma Degussa, de samenstelling bevat 85 gew.% Ni, 2,0
gew.% Fe en 2,5 gew.% Cr en 9,7 gew.% Al) werd voorbehandeld
met KOH analoog aan voorbeeld II. Na deze voorbehandeling
werd de katalysator eenmaal met 50 ml gedemineraliseerd
10 water gespoeld. Vervolgens werd de katalysator met 100 ml
gedemineraliseerd water in de autoclaaf-reaktor
overgebracht, waarna werd gespoeld met H₂-gas en opgewarmd
tot een temperatuur van 60°C. Hierna werd 4,0 gram DAB(ACN)₄
opgelost in 5,0 ml methanol en overgebracht in de autoclaaf.
In 90 minuten vond, bij een H₂-druk van 70 atmosfeer, een
15 volledige en selektieve reductie plaats tot DAB(FA)₄.

¹³C NMR (50 MHz, D₂O): 53.4 ppm, NCH₂CH₂CH₂CH₂ (2x); 51.1
ppm, NCH₂CH₂CH₂NH₂ (4x); 39.5 ppm, CH₂NH₂ (4x); 28.8 ppm,
CH₂CH₂NH₂ (4x); 23.9 ppm, NCH₂CH₂CH₂CH₂N (2x).

20

Voorbeeld XXI

Voorbeeld XX werd herhaald, waarbij als katalysator
Raney Kobalt (type Grace 2724^R, gepromoteerd met Cr) toe-
gepast. Na 15 minuten reaktie was de reductie tot het

25 gewenste DAB(FA)₄ volledig en selektief.

¹³C NMR (50 MHz, D₂O): 53.4 ppm, NCH₂CH₂CH₂CH₂ (2x); 51.1
ppm, NCH₂CH₂CH₂NH₂ (4x); 39.5 ppm, CH₂NH₂ (4x); 28.8 ppm,
CH₂CH₂NH₂ (4x); 23.9 ppm, NCH₂CH₂CH₂CH₂N (2x).

30

Voorbeeld XXII

10 gram melamine(1,3,5-tris-hexamethyleenamine)
(23,6 mmol MEL(HMA)₃) werd opgelost in 150 ml methanol. De
verkregen oplossing werd toegevoegd aan 15 gram acrylonitril
35 (283 mmol) bij een temperatuur van 0°C. Het aldus verkregen
mengsel werd gedurende 1 uur geroerd bij een temperatuur van
20°C, en vervolgens gedurende 12 uur bij een temperatuur van
45°C. Het oplosmiddel en de overtollige acrylonitril werd
verwijderd bij gereduceerde druk met behulp van een

9200043

Rotavapor bij een temperatuur van 40°C. Na precipitatie in diethylether en isolatie was zuiver MEL(HMA)₃(ACN)₆.

- 5 verkregen, hetgeen bleek uit analyse van het produkt, een visceuze, rode olie, met behulp van ¹³C-NMR spectroscopie.

¹³C NMR (50 MHz, CDCl₃): 165.8 ppm, NCN (3x); 118.7 ppm, CN (6x); 53.4 ppm, NCH₂CH₂CH₂CH₂ (3x); 49.6 ppm, NCH₂CH₂CN (6x); 40.5 ppm, NHCH₂ (3x); 29.7 ppm, NHCH₂CH₂ (3x); 27.3 ppm, 26.8 ppm, 26.7 ppm, NCH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂NH (9x); 17.0 ppm, CH₂CN (6x).

Voorbeeld XXIII

- 15 Voorbeeld XX werd herhaald, waarbij als substraat 2,3 gram MEL(HMA)₃(ACN)₆ werd opgelost. De reductiereactie werd uitgevoerd bij een temperatuur van 60°C. Na 1020 minuten reaktie was de reductie tot het gewenste melamine(HMA)₃(PA)₆ volledig en selektief, hetgeen bleek uit
- 20 de ¹³C- en ¹H-NMR spectra.

¹³C NMR (50 MHz, D₂O): 165.7 ppm, NCN (3x); 53.7 ppm, NCH₂CH₂CH₂CH₂ (3x); 51.3 ppm, NCH₂CH₂NH₂ (6x); 40.8 ppm, NHCH₂ (3x); 39.7 ppm, CH₂NH₂ (6x); 29.8 ppm, NHCH₂CH₂ (3x); 29.1 ppm, CH₂CH₂NH₂ (6x); 27.6 ppm, 26.9 ppm, 25.6 ppm, NCH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂NH (9x).

Voorbeeld XXIV

- 25 gram Jeffamine D-2000[®] (een gemodificeerd polypropyleenoxide, M_w = 2000, Texaco Chemical Company) werd opgelost in 50 ml methanol. De verkregen oplossing werd toegevoegd aan 6,0 gram acrylonitril bij een temperatuur van 0°C. Het resulterende mengsel werd gedurende 1 uur geroerd bij een temperatuur van 20°C, en vervolgens gedurende 12 uur
- 35 bij een temperatuur van 40°C. Vervolgens werd het verkregen produkt opgelost in een mengsel van 100 ml pentaan en 5,0 ml diethylether. Na isolatie bleek Jeff(ACN)₄ te zijn gevormd (een kleurloze vloeistof, opbrengst 94%), hetgeen bleek uit analyse van het produkt met behulp van ¹³C-NMR
- 40 spectroscopie.

9200043

^{13}C NMR (50 MHz, CDCl_3): 118.7 ppm, CN; 75.1-75.7 ppm, OCH_2 ; 73.0-73.6 ppm, NCH; 52.2-52.5 ppm, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CN}$; 17.2-17.5 ppm, 5 CCH_3 ; 19.1 ppm, CH_2CN .

Voorbeeld XXV

8,0 gram Raney Nikkel katalysator (BLM 112 W^{R} van de firma Degussa, de samenstelling bevat 85 gew.% Ni, 2,0 10 gew.% Fe en 2,5 gew.% Cr en 9,7 gew.% Al) werd voorbehandeld met 0,8 gram KOH, dat was opgelost in 10 ml gede-mineraliseerd water. Na precipitatie van de aldus verkregen katalysator werd de waterlaag gedecanteerd, en werd vervol-gens 50 ml ethyleendiamine toegevoegd, terwijl het mengsel 15 werd geroerd. Vervolgens werd de aldus gewassen katalysator afgefiltreerd en toegevoegd aan 100 ml ethyleendiamine in een 160 ml autoclaaf. De autoclaaf werd gesloten en ver-scheidene malen gespoeld met H_2 -gas. Vervolgens werd 70 bar H_2 -gas in de autoclaaf gebracht, bij een temperatuur van 20 38°C , en werd de inhoud intensief geroerd.

Vervolgens werd 2,0 gram Jeff(ACN) $_4$, opgelost in 10 gram ethyleendiamine, in de autoclaaf gebracht. Na 3 uur bleek de reductie reactie gecompleteerd te zijn. Uit analyse van het produkt met behulp van ^{13}C -NMR spectroscopie bleek 25 zuiver Jeff(PA) $_4$ te zijn gevormd.

^{13}C NMR (50 MHz, D_2O): 74.8-75.9 ppm, OCH_2 ; 72.4-73.3 ppm, NCH; 53.0-52.7 ppm, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$; 39.1 ppm, CH_2NH_2 ; 32.3 ppm, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$; 16.5-17.3 ppm, CCH_3 .

30

Voorbeeld XXVI

In een driehalskolf, met een inhoud van 2 liter, welke was voorzien van een roerder, een koeler, een thermometer en een druppeltrechter werd 900 ml water en 75 35 gram (0,85 mol) 1,4-diaminobutaan (substraat) voorgelegd. Nadat dit mengsel was gekoeld tot een temperatuur van 10°C , werd gedurende 2 uur een oplossing van 200 gram (3,8 mol) acrylonitril druppelsgewijs toegevoegd. Vervolgens werd het aldus verkregen reaktiemengsel gedurende 9 uur verwarmd

9200043

(temperatuur 65°C).

Nadat het mengsel vervolgens was afgekoeld tot kamertemperatuur werd het water en de overvloedige acrylonitril azeotropisch afgedampt. Het aldus verkregen residu, bevattende DAB(ACN)₄ en water, werd vervolgens gereduceerd met Raney Cobalt katalysator, welke niet was voorbehandeld. Na 1 uur werd de reactie gestopt, waarna het gewenste produkt als een kleurloze olie werd verkregen. Uit analyse van het produkt met behulp van ¹³C-NMR spectroscopie bleek zuiver DAB(PA)₄ te zijn gevormd. De opbrengst bedroeg 98%.

¹³C NMR (50 MHz, D₂O): 53.4 ppm, NCH₂CH₂CH₂CH₂ (2x); 51.1 ppm, NCH₂CH₂CH₂NH₂ (4x); 39.5 ppm, CH₂NH₂ (4x); 28.8 ppm, CH₂CH₂NH₂ (4x); 23.9 ppm, NCH₂CH₂CH₂CH₂N (2x).

Voorbeeld XXVII

Van de dendritische macromolekulen, die zijn verkregen in de voorbeelden I t/m VIII is de warmtestabiliteit gemeten met behulp van ThermoGrafische Analyse (TGA). Hiertoe werd ca. 2,5 mg van het desbetreffende produkt m.b.v. een Perkin Elmer (7-serie) in een neon-atmosfeer opgewarmd van 30°C tot 900°C met een snelheid van 20°C/min. In tabel 1 zijn de temperatuurswaarden opgenomen, waarbij maximale ontleding van het produkt optreedt.

Tabel 1: Resultaten van de TGA-metingen van de produkten uit de voorbeelden I t/m VII.

	Produkt	Temp. [°C]
	DAB(ACN) ₄	330,1
35	DAB(PA) ₄	330,0
	DAB(PA) ₄ (ACN) ₈	331,8
	DAB(PA) ₄ (PA) ₈	378,0
	DAB(PA) ₄ (PA) ₈ (ACN) ₁₆	332,0
	DAB(PA) ₄ (PA) ₈ (PA) ₁₆	424,0
40	DAB(PA) ₄ (PA) ₈ (PA) ₁₆ (ACN) ₃₂	331,5

9200043

Voorbeeld XXVIII

In een driehalskolf met een inhoud van 2 liter,
5 welke was voorzien van een roerder, een koeler, een
thermometer en een druppeltrechter werd 900 ml water en 75
gram (0,85 mol) diaminobutaan voorgelegd. Nadat dit mengsel
is gekoeld tot een temperatuur van 10°C, werd een oplossing
10 van 200 gram acrylonitril in 50 ml methanol toegedruppeld
met een zodanige snelheid, dat de temperatuur van het
reaktiemengsel beneden 15°C bleef. Nadat alles was
toegedruppeld werd het reaktiemengsel gedurende twee uur op
kamertemperatuur gehouden, waarna gedurende 9 uur tot een
temperatuur van 65°C werd verwarmd. Vervolgens werd het
15 reaktiemengsel gekoeld tot kamertemperatuur en werd het
verkregen produkt geïsoleerd.

Het geïsoleerde produkt werd geanalyseerd met
behulp van ^1H - en ^{13}C -NMR spectroscopie en massa
spectrometrie, waaruit bleek, dat het verkregen produkt
20 $\text{DAB}(\text{ACN})_4$ was.

^{13}C NMR (50 MHz, D_2O): 119 ppm, CN; 53.1 ppm, $\text{NCH}_2(\text{CH}_2)_3$;
49.4 ppm, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CN}$; 24.9 ppm, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CN}$; 16.9 ppm CH_2CN .

^1H NMR (200 MHz, CDCl_3): 2.85 ppm, t, 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CN}$; 2.55
25 ppm, m, 1H, $\text{NCH}_2(\text{CH}_2)_3$; 2.48 ppm, t, 2H, CH_2CN ; 1.55 ppm, m,
1H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$.

Voorbeeld XXIX

In een driehalskolf met een inhoud van 250 ml,
30 welke was voorzien van een roerder, een koeler, een
thermometer en een druppeltrechter, werd 30 ml water en 5,0
gram (58 mmol) diaminobutaan voorgelegd. Nadat het mengsel
was gekoeld tot een temperatuur van 10°C, werd een oplossing
van 15 gram (280 mmol) acrylonitril toegedruppeld met een
35 zodanige snelheid, dat de temperatuur beneden 15°C bleef.
Nadat alles was toegevoegd, werd de temperatuur van het
mengsel gedurende twee uur op kamertemperatuur gehouden,
waarna het reaktiemengsel gedurende 16 uur bij een
temperatuur van 45°C werd verwarmd.

9200043

Na afkoelen van het reaktiemengsel tot kamertemperatuur werd het water en de overmaat acrylonitril afgedampt. Van het verkregen produkt ($\text{DAB}(\text{ACN})_4$) werd 2,5 gram opgelost in 4 ml methanol. Deze oplossing werd samen met 8,0 gram Raney Kobalt katalysator (type Grace 2724^a, gepromoteerd met Cr) in een 160 ml autoclaaf gebracht. Verolgens werd de autoclaaf gesloten, enkele malen met H_2 -gas gespoeld en onder 30 atmosfeer H_2 -druk opgewarmd tot een temperatuur van 80°C onder roering van de reaktorinhoud. Deze reactieomstandigheden werden gedurende een uur gehandhaafd.

Na affiltreren van de katalysator en indampen van het water werd 2,0 gram van het residu ($\text{DAB}(\text{PA})_4$) in 20 ml water opgelost. Hieraan werd 5,4 gram acrylonitril toegedruppeld bij een temperatuur van 10°C. Het mengsel werd gedurende twee uur bij kamertemperatuur gehouden, waarna gedurende 16 uur werd verhit bij een temperatuur van 40°C. Na afkoelen werd het water en de overmaat acrylonitril afgedampt onder gereduceerde druk. Het verkregen kleurloze residu (zuiver $\text{DAB}(\text{PA})_4(\text{ACN})_8$) werd vervolgens gereduceerd, analoog aan de werkwijze voor het reduceren van $\text{DAB}(\text{ACN})_4$, zoals beschreven in dit voorbeeld. De reductie is volledig en selektief binnen 90 minuten.

Het aldus gevormde $\text{DAB}(\text{PA})_4(\text{PA})_8$ werd in 30 ml water opgelost. Vervolgens werd 5,0 gram acrylonitril toegedruppeld bij een temperatuur van 10°C. Vervolgens werd de temperatuur van het reaktiemengsel twee uur op kamertemperatuur gehouden, waarna het reaktiemengsel gedurende 16 uur werd verhit bij 40°C. Na afkoelen werd het water en de overmaat acrylonitril afgedampt onder gereduceerde druk, waarna het kleurloze residu, zijnde $\text{DAB}(\text{PA})_4(\text{PA})_8(\text{ACN})_{16}$, volledig en selektief in 2 uur werd gereduceerd tot $\text{DAB}(\text{PA})_4(\text{PA})_8(\text{PA})_{16}$, analoog aan de werkwijze voor het reduceren van $\text{DAB}(\text{ACN})_4$, zoals beschreven in dit voorbeeld.

Voorbeeld XXX

- Ethylacrylaat (6,3 gram EAC, 63 mmol) werd opgelost
 5 in 20 ml methanol. De verkregen oplossing werd gekoeld in
 een ijsbad, terwijl 0,5 gram DAB(PA)₄ onder roeren werd
 toegevoegd. Het resulterende mengsel werd gedurende 20 uur
 geroerd bij kamertemperatuur. Vervolgens werd het produkt,
 een licht-gele vloeistof, geïsoleerd. Uit analyse van het
 10 produkt met behulp van ¹³C-NMR spectroscopie bleek zuiver
 DAB(PA)₄(EAC)₈ te zijn gevormd.

- ¹³C NMR (50 MHz, CDCl₃): 172.5 ppm, CO (8x); 60.2 ppm,
 COOCH₂ (8x); 54.1 ppm, NCH₂CH₂CH₂CH₂ (2x); 51.9 ppm,
 15 NCH₂CH₂CH₂N (8x); 49.1 ppm, NCH₂CH₂CO (8x); 32.6 ppm, CH₂CO
 (8x); 25.0 ppm, NCH₂CH₂CH₂CH₂ (2x); 24.7 ppm, NCH₂CH₂CH₂N
 (4x); 14.2 ppm, CH₃ (8x).

Voorbeeld XXXI

- 20 DAB(PA)₄(EAC)₈ (0,5 gram, 0,45 mmol) werd opgelost
 in 3,0 ml methanol. De verkregen oplossing werd tot een
 temperatuur van 0°C gekoeld met een ijsbad, terwijl een
 ruime overmaat ethanolamine (EA) werd toegedruppeld.
 Vervolgens werd het produkt geïsoleerd. Uit analyse van het
 25 produkt, een gele olie, met behulp van ¹³C-NMR spectroscopie
 bleek zuiver DAB(PA)₄(EA)₈ te zijn gevormd.

- ¹³C NMR (50 MHz, D₂O): 175.6 ppm, CONH (8x); 60.3 ppm, CH₂OH
 (8x); 53.3 ppm, CH₂CH₂CH₂CH₂ (2x); 51.5 ppm en 51.2 ppm,
 30 NCH₂CH₂CH₂N (8x); 49.1 ppm, NCH₂CH₂CO (8x); 41.8 ppm,
 CONHCH₂ (8x); 32.9 ppm, CH₂CO (8x); 24.0 ppm, NCH₂CH₂CH₂CH₂
 (2x).

- 35 In de voorbeelden is aangetoond, dat verschillende genera-
 ties van dendritische macromolekulen volgens de uitvinding
 kunnen worden gesynthetiseerd. De gesynthetiseerde macromo-
 lekulen volgens de uitvinding zijn niet gevoelig voor
 degradatie door hydrolysereacties. De synthese kan worden

9200043

5 uitgevoerd in diverse oplosmiddelen, met behulp van
verschillende katalysatoren en onder verschillende reaktie-
omstandigheden. Tevens is aangetoond, dat de verschillende
reaktiestappen achter elkaar kunnen worden uitgevoerd zonder
dat het verkregen (tussen-)produkt na elke afzonderlijke
stap behoeft te worden geïsoleerd, waardoor het opschalen
van de werkwijze zeer eenvoudig is. De buitenste generatie
10 van de dendritische macromolekulen kan worden gemodificeerd
met diverse funktionele groepen. Tenslotte is aangetoond,
dat de dendritische macromolekulen volgens de uitvinding
thermisch zeer stabiel zijn.

9200043

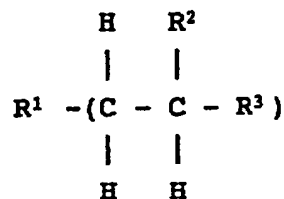
C O N C L U S I E S

- 5 1. Dendritisch macromolekuul, bevattende een kern en uit de kern spruitende vertakkingen, met het kenmerk, dat de vertakkingen zijn bereid uit vinylcyanide eenheden.
2. Dendritisch macromolekuul volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat de kern een molekuul is, dat 1-10 funktionele groepen bevat, die elk, onafhankelijk van elkaar, een funktionaliteit van 1, 2 of 3 hebben.
- 10 3. Dendritisch macromolekuul volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat de kern een (co)polymeer is, dat funktionele groepen bevat, die elk, onafhankelijk van elkaar een funktionaliteit van 1, 2 of 3 hebben.
- 15 4. Dendritisch macromolekuul volgens een der conclusies 1-3, met het kenmerk, dat de kern als funktionele groep een hydroxyl-groep, een primaire amine-groep en/of een secundaire amine-groep bevat.
- 20 5. Dendritisch macromolekuul volgens een der conclusies 1 of 3, met het kenmerk, dat de kern is gekozen uit de groep van polymethyleendiamines, glycolen en tris-(1,3,5-aminomethyl)benzeen.
6. Dendritisch macromolekuul volgens een der conclusies 1-5, waarbij een aantal generaties vertakkingen aanwezig is, met het kenmerk, dat het aantal vertakkingen van de N^{de} generatie groter of gelijk is aan het aantal reaktieve plaatsen R van de kern, en kleiner of gelijk is aan het aantal reaktieve plaatsen R van de kern vermenigvuldigd met 2^{N-1} .
- 25 7. Dendritisch macromolekuul volgens een der conclusies 1-6, met het kenmerk, dat het aantal generaties N 3-10 is.
- 30 8. Dendritisch macromolekuul volgens een der conclusies 1-7, met het kenmerk, dat de monomere vinylcyanide eenheid acrylonitril of methacrylonitril is.
- 35

9200043

9. Dendritisch macromolekuul, waarvan de vertakkingen eenheden bevatten volgens de formule

5



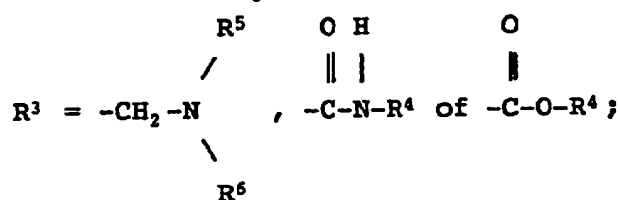
10

waarbij

R^1 = de kern of een eenheid van de vorige generatie;

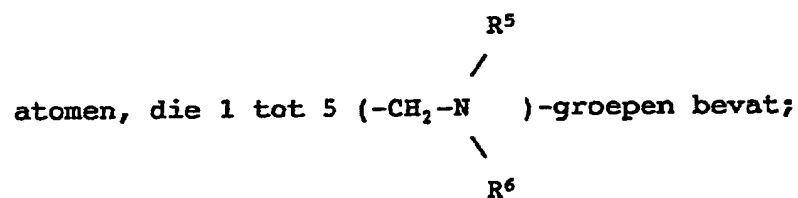
R^2 = -H of -CH₃;

15



20

R^4 = een koolwaterstofverbinding met 1-18 koolstof

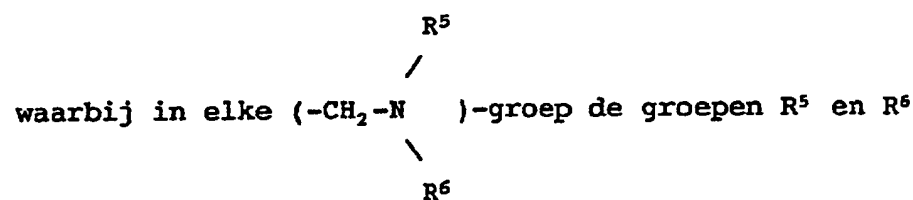


25

R^5 = H of een eenheid van de volgende generatie;

R^6 = H of een eenheid van de volgende generatie,

30



35

gelijk of onderling verschillend kunnen zijn.

9200043

10. Dendritisch macromolekuul volgens een der conclusies 1-9, met het kenmerk, dat het geheel of gedeeltelijk is gemodificeerd met funktionele groepen.
11. Dendritisch macromolekuul volgens conclusie 10, met het kenmerk, dat de funktionele groepen worden gekozen uit de verzameling onverzadigde alifatische esters en amiden, zuurhalides, alkylhalides, arylhalides, tosylhalides, anhydrides, dicarbonsuren en (a)cyclische aldehyden.
12. Dendritisch macromolekuul volgens conclusie 10 of 11, met het kenmerk, dat de funktionele groepen ethylacrylaat zijn.
13. Dendritisch macromolekuul volgens een der conclusies 1-12, met het kenmerk, dat het molekulgewicht 100 - 1000000 is.
14. Werkwijze voor de bereiding van een dendritisch macromolekuul volgens een der conclusies 1-13, met het kenmerk, dat de werkwijze de stappen a) t/m c) omvat:
- a) elke funktionele groep van de kern wordt tot reactie gebracht met een monomere vinylcyanide eenheid;
- b) elke ingebouwde nitril-eenheid wordt gereduceerd tot een amine-groep;
- c) elke amine-groep wordt tot reactie gebracht met monomere vinylcyanide eenheden;
- waarbij de stappen b) en c) (N-1) maal alternerend worden uitgevoerd teneinde tot een macromolekuul van de gewenste generatie N te komen.
15. Werkwijze volgens conclusie 14, met het kenmerk, dat gedurende de stappen a) en/of c) de verhouding tussen het aantal monomere vinylcyanide eenheden en het aantal reaktieve plaatsen tenminste 1 is.
16. Werkwijze volgens conclusie 14 of 15, met het kenmerk, dat tenminste één der stappen a) en c) wordt uitgevoerd in aanwezigheid van een zwak zuur.
17. Werkwijze volgens een der conclusies 14-16, met het kenmerk, dat stap a) wordt uitgevoerd bij een temperatuur tussen 0 en 100°C.

9200043

18. Werkwijze volgens een der conclusies 14-17, met het kenmerk, dat stap b) wordt uitgevoerd in aanwezigheid
5 van een reduceringskatalysator, welke tenminste een metaal omvat uit groep VIII van het periodiek systeem der elementen.
19. Werkwijze volgens conclusie 18, met het kenmerk, dat de katalysator wordt gekozen uit de groep Raney nikkel en
10 Raney cobalt.
20. Werkwijze volgens conclusie 19, met het kenmerk, dat 1-35 gew.% katalysator wordt gebruikt, betrokken op het totaalgewicht van het reaktiemengsel.
21. Werkwijze volgens een der conclusies 14-20, met het kenmerk, dat stap b) wordt uitgevoerd onder een
15 H_2 -atmosfeer bij een absolute waterstof tussen 1 en 500 atm. en bij een temperatuur tussen 20 en 200°C.
22. Werkwijze volgens een der conclusies 14-21, met het kenmerk, dat de reaktiestappen plaatsvinden in water,
20 methanol, of een mengsel van beide.
23. Werkwijze volgens een der conclusies 14-22, met het kenmerk, dat de reaktiestappen plaatsvinden zonder dat de respectievelijke reaktieproducten tussentijds worden geïsoleerd.
- 25 24. Polymeersamenstelling, omvattende een thermoplastisch polymeer en een dendritisch macromolekuul volgens een
der conclusies 1-13.
25. Dendritisch macromolekuul zoals in hoofdzaak beschreven en toegelicht aan de hand van de voorbeelden.
- 30 26. Werkwijze voor de bereiding van een dendritisch macromolekuul zoals in hoofdzaak beschreven en toegelicht aan de hand van de voorbeelden.

9200043

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)